

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 08 f

C 08 f

Deutsche Kl.:

39 b4 - 29/18

39 b4 - 45/54

Offenlegungsschrift 1 494 998

Aktenzeichen: P 14 94 998.5 (C 31500)

Anmeldetag: 25. November 1963

Offenlegungstag: 16. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung:

Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymerisaten
und Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder:

Chemische Werke München, Otto Bärlocher GmbH, 8000 München

Vertreter: —

Als Erfinder benannt:

Rosenthal, Dr. Christian, 8000 München

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 3. 1968

ORIGINAL INSPECTED

1. 69 909 803/1049

8/11C

DRS. EULE & BERG
DIPL. ING. STAFF
PATENTANWÄLTE

1484998

3 MÜNCHEN 12, den 25.11.1963
KURFÜRSTENPLATZ 2

Telefon-Sammel-Nr. 364765
 Telegramm-Adr.: PATENTULI München
 Bankverbindung:
 Bayerische Vereinsbank München 403100
 Postfach-Konto: München 65342

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

IV/JB

Drs. Eule & Berg, Dipl. Ing. Staff, 3 München 12, Kurfürstenplatz 2

Dr. Expl.

Anwaltsakten-Nr. 11 763

Chemische Werke München
 Otto Bärlocher GmbH
 München 3, Riesstraße 16

**"Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymerisaten
 und Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens"**

Unter dem Einflusse von Wärme und Licht erleiden halogenhaltige Polymerisate, insbesondere chlorhaltige Polymerisate wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und dergl. Zersetzungen, die sich meist durch Verfärbung und durch Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des polymeren Materials be-

- 2 -

809803/1049

1494998

- 2 -

merkbar machen. Insbesondere die zur Verarbeitung nötigen hohen Temperaturen bis über 200°C, Sonnenbestrahlung und Witterungseinflüsse machen eine Stabilisierung der chlorhaltigen Polymerisate erforderlich.

Neben Organozinnverbindungen, Estern der phosphorigen Säure, Epoxydverbindungen, organischen stickstoffhaltigen Basen und den Seifen des Cadmiums, Bariums, Strontiums, Calciums, Zinks, Lithiums und Natriums werden insbesondere Bleiverbindungen als Stabilisatoren für diesen Zweck verwendet. Die wichtigsten Bleistabilisatoren sind neutrale und basische Bleistearate, basische Bleisulfate, basische Bleisulfite, Bleiweiss, Bleisulfatsilikate oder Mischungen aus diesen Produkten. Die hohe thermostabilisierende Wirkung, die für viele Verwendungszwecke günstigen dielektrischen Eigenschaften und die geringen Gestehungskosten sind besondere Merkmale der Bleistabilisatoren.

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Bleiverbindungen werden jedoch durch den Umstand, daß die herkömmlichen Bleistabilisatoren pulverförmig sind, erheblich eingeschränkt. Die Giftigkeit der Bleiverbindungen kommt durch das Stauben der pulverförmigen Materialien besonders zur Wirkung. Darüber hinaus trüben oder pigmentieren sie das polymere Material mehr oder minder stark; für transparente oder gläserne Gegenstände können daher Bleistabilisatoren bisher nicht verwendet werden. Ihre Wirksamkeit in verschiedenen Polymerisaten z.B. in Emulsionspolyvinylchlorid, ist nur mäßig; mit herkömmlichen Bleistabilisatoren behandeltes Emulsionspolyvinylchlorid neigt so schon nach kurzer thermischer

- 3 -

909803/1049

- 3 -

1484998

Behandlung zum Vergilben. Es wurde daher versucht, Bleistabilisatoren herzustellen, welche die Verarbeitung der halogenhaltigen Polymerisate insbesondere chlorhaltigen Vinylpolymerisate zu transparentem und glasklarem Material gestatten und welche in allen Polymerisaten dieser Art also z.B. auch in Emulsionspolyvinylchlorid voll wirksam sind. Nach Möglichkeit sollte auch die Gefahr von Bleivergiftungen, welche den herkömmlichen pulverförmigen Bleistabilisatoren besonders anhaftet, ausgeschaltet werden.

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß die Nachteile der bekannten Verfahren einfacherweise dadurch vermieden werden können, daß Bleiseifen von vorzugsweise verzweigten-Karbonsäuren mit mindestens einem quarternären Kohlenstoffatom in die, das halogenhaltige Polymerisat enthaltende oder daraus bestehende Masse einverleibt werden. Solche Karbonsäuren mit quarternären Kohlenstoffatomen ergeben pastöse, in organischen Lösungsmitteln lösliche Bleiseifen, welche gegenüber den bisher bekannten Typen überlegene Eigenschaften aufweisen. Ohne Mitverwendung anderer Stabilisatoren haben diese Bleiseifen auch im Emulsionspolyvinylchlorid vollkommene, dauerhafte Transparenz zur Folge und neigen höchstens nach langer Hitzebehandlung zum Vergilben. Bei der Verwendung in Suspensionpolyvinylchlorid erhält man nach der Verarbeitung entsprechende vollkommen transparente Produkte, welche bisweilen erst bei nachträglicher Hitzebehandlung langsam eintrüben. Diese Überlegenheit ist sowohl bei der weichmacherfreien als auch bei der weichmacherhaltigen Verarbeitung von Polyvinylhalogeniden gegeben.

- 4 -

BAD ORIGINAL

909803/1049

- 4 -

1494998

Weiter wurde überraschenderweise gefunden, daß ein besonders günstiger Stabilisierungseffekt im Sinne einer Langzeitstabilisierung dann erzielt wird, wenn neben den flüssigen Bleiseifen auf der Grundlage von Karbonsäuren mit quarternärem Kohlenstoffatom flüssige Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- oder Zinkseifen dem halogenhaltigen Polymerisat zugesetzt werden. In Suspensionspolyvinylchlorid verwendet, ergeben diese Stabilisatorenkombinationen vollkommene Transparenz, die auch bei langer thermischer Behandlung erhalten bleibt. Derartige Ergebnisse waren nicht zu erwarten, da bekanntlich reine Calciumseifen, als Stabilisatoren allein verwendet, nur eine sehr schwache Thermostabilität, reine Zinkseifen nach kurzer thermischer Belastung eine Verschwärzung, reine Cadmiumseifen zwar eine gute Anfangsfarbe, aber keine Langzeitstabilisierung und reine Bariumseifen eine schlechte Anfangsfarbe des polymeren Materials bewirken. Verwendet man aber kleinere Mengen flüssiger Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- oder Zinkseifen zusammen mit den erfindungsgemäßen flüssigen Bleiseifen als Stabilisatoren, so erhält man in allen Fällen ein polymeres Material mit vollkommener Transparenz, guter Anfangsfarbe und guter Dauerhitzestabilität, was mit keiner der zuletzt genannten Stabilisierungskomponente allein erreichbar ist. Als Säuren für die Herstellung pastöser, in organischen Lösungsmitteln löslicher Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- und Zinkseifen sind ebenfalls Karbonsäuren mit einem oder mehreren quarternären Kohlenstoffatomen, ungesättigte Karbonsäuren wie Ölsäure, cycloalifatische Karbonsäuren wie Naphthen-

- 5 -

COPY

1494998

- 5 -

säure, verzweigte alifatische Karbonsäuren ohne quaternärem Kohlenstoffatom wie 2-Äthylhexansäure oder Alkylphenole geeignet.

Im allgemeinen genügen Stabilisatorzusätze in Mengen von 0,1 bis 10,0, vorzugsweise etwa 0,2 bis 5,0 Gew.%, bezogen auf das halogenhaltige Polymerisat.

Als Stabilisatoren werden vor allem pastös-flüssige Zubereitungen verwendet, in welchen der Bleiseifenanteil mindestens 40, vorzugsweise aber mehr als 50 Gew.% bezogen auf den Gesamtseifenanteil ausmacht.

Verglichen mit den bisher üblichen Bleistabilisatoren bieten die erfindungsgemässen Stabilisatoren zusätzlich weitere Vorteile:

Keine Tendenz zur Ausbildung von Belägen an Kalandern, Kühl- und Prägwalzen, Spritzköpfen, Düsen oder Kalibriervorrichtungen.

Bessere Lichtstabilisierung als mit den meisten der herkömmlichen Bleistabilisatoren.

Keine Veränderung der rheologischen Eigenschaften in Plastisolen.

Keine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in Elektroisolationen. Im Gegensatz zu Bleiseifen, welche durch doppelte Umsetzung hergestellt werden und Reste anorganischer Elektrolyte enthalten, sind die erfindungsgemässen Stabilisatoren elektrolytfrei.

- 6 -

909803/1049

COPY

- 6 -

1494998

Die synergetische Wirkung zwischen den Bleiseifen auf der Grundlage von Karbonsäuren mit quarternären Kohlenstoffatomen einerseits und den in organischen Lösungsmitteln löslichen Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- und Zinkseifen andererseits verleiht den Polyvinylhalogeniden gute Anfangsfarbe und Dauerhitzestabilität sowie vollkommene, dauerhafte Transparenz. Dieses Ergebnis läßt sich aus den Eigenschaften der einzelnen Bestandteile nicht erwarten. Den erfindungsgemäßen Stabilisatoren können flüssige Epoxydverbindungen und Ester der phosphorigen Säure zugesetzt werden, sowie andere übliche, an sich bekannte Zusätze.

Beispiel 1

158 g 2,2-Dimethylheptansäure (1 Mol), 50 g Hexylenglykol und 50 g Laakbenzin werden in einem geschlossenen Gefäß mit Rührwerk, Rückflusskühler und Wasserabscheider auf etwa 80°C erhitzt und mit 111,6 g Bleiglätte (0,5 Mol) versetzt. Es wird weiter aufgeheizt und solange gerührt, bis sich die Bleiglätte gelöst hat und 9 ml Wasser abgeschieden sind. Es wird auf etwa 60°C gekühlt und von geringfügigen Verunreinigungen abfiltriert.

Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe Lösung von Blei-2,2-dimethylheptanat mit einem theoretischen Bleigehalt von 28,7%; gefunden: 28,5 %.

- 7 -

909803/1049

- 7 -

1494998

Beispiel 2

186 g 2-Methyl-2-propylheptansäure (1 Mol) werden mit 50 g Hexylenglykol, 50 g Lackbenzin und 111,6 g Bleiglätte (0,5 Mol) wie in Beispiel 1 behandelt.

Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe Lösung von Blei-2-methyl-2-propylheptanat mit einem theoretischen Bleigehalt von 26,6 %; gefunden 26,3 %.

Beispiel 3

186 g 2-Methyl-2-propylheptansäure (1 Mol) werden mit 50 g Hexylenglykol, 50 g Lackbenzin und 64,2 g Cadmiumoxyd (0,5 Mol) wie in Beispiel 1 behandelt.

Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe Lösung von Cadmium-2-methyl-2-propylheptanat mit einem theoretischen Cadmiumgehalt von 16,4 %; gefunden 16,3 %.

Beispiel 4

186 g 2-Methyl-2-propylheptansäure (1 Mol), 50 g Hexylenglykol und 50 g Lackbenzin werden in einem geschlossenen Gefäß mit Wasserabscheider, Rückflusskühler und Rührer auf etwa 80° erwärmt und nacheinander mit 7,4 g Weisskalkhydrat (0,1 Mol) und 89,3 g Bleiglätte (0,4 Mol) versetzt. Es wird aufgeheizt, bis sich die Bleiglätte und das Weisskalkhydrat gelöst haben und 10,8 ml Wasser abgeschieden sind.

- 8 -

000001/1049

- 8 -

1484998

Geringfügige Verunreinigungen werden durch Filtration entfernt. Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe Lösung der Blei- und Calciumseifen der 2-Methyl-2-propylheptansäure im verwendeten Molverhältnis.

Theoretischer Gehalt an Blei: 22,3 %; gefunden 22,0 %.

Theoretischer Gehalt an Calcium: 1,07 %; gefunden: 0,9 %.

Beispiel 5

72 g 2,2-Dimethyl-3,3-dimethylbutansäure (0,5 Mol), 86 g 2-Methyl-2-propylhexansäure (0,5 Mol), 75 g Benzylalkohol und 75 g Bockbenzin werden auf etwa 80°C erwärmt und dann nacheinander mit 31,5 g Barium-8-Hydrat (0,1 Mol) und 89,3 g Bleiglätte (0,4 Mol) versetzt. Über einen mit Rückflusskühler versehenen Wasserabscheider werden unter Rühren 25,2 ml Wasser abgeschieden. Nach Abkühlen auf 60°C wird von geringfügigen Verunreinigungen abfiltriert. Als Reaktionsprodukt entsteht eine hellgelbe Lösung mit einem theoretischen Bleigehalt von 20,5 % (gefunden 20,2 %) und einem theoretischen Bariumgehalt von 3,4 % (gefunden 3,3 %).

Beispiel 6

In einem geschlossenen Kolben mit Rührer, Rückflusskühler und Wasserabscheider werden 55 g Ölsäure einer Verseifungszahl von 204 (0,2 Mol), 107 g Naphthensäure einer Verseifungszahl von 158 (0,3 Mol), 93 g 2-Methyl-2-propylheptansäure (0,5 Mol), 40 g Hexylenglykol und 120 g Lackbenzin auf etwa 80°C erwärmt

- 9 -

.....

1494898

- 9 -

und mit 157,5 g Barium-8-Hydrat (0,5 Mol) versetzt. Es wird weiter aufgeheizt, bis 90 ml Wasser abgeschieden sind. Gegen Ende der Reaktion wird die Temperatur auf 140°O gesteigert. Nach Abkühlen auf 120°O werden 30 g Äthylenglykolmonoäthyläther eingeührt. Zuletzt werden geringfügige Verunreinigungen durch Filtration entfernt. Das Reaktionsprodukt, eine braune, viskose Lösung der Bariummischseifen der verwendeten Karbonsäuren, hat einen theoretischen Bariumgehalt von 13,3%; gefunden: 13,0 %.

Mit den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen wurden zur Prüfung der Stabilisierungswirkung Hitzeteste mit einer Mischung aus

100 Gewichtsteilen Polyvinylchlorid
45 Gewichtsteilen Diisooctylphthalat
0,3 Gewichtsteilen Walrat

und wechselnden Gewichtsteilen Stabilisator

durchgeführt. Diese Mischungen wurden bei 175°O 5 Minuten lang zu Folien gewalzt, von denen Proben in einem Umlauf-trockenschrank einer Temperatur von 180°O ausgesetzt und laufend beobachtet wurden. Die Stabilisierung wurde durch Verfolgung der zeitlichen Zunahme der Farbvertiefung der Proben begutachtet. Als Stabilisierungszeit wurde jeweils die Zeit festgehalten, nach welcher die erste Verfärbung der Probe erkennbar ist, vom Einlegen in den Trockenschrank an gerechnet. Eine Stabilisierungszeit von 0 Minuten besagt

- 10 -

909803/1049

1494998

- 10 -

demgemäß, daß die Folie schon während des Walzvor-
ganges verfärbt.

Einige für die erfindungsgemäßen Stabilisatoren spezifische
Stabilisierungswerte zeigt folgende Übersicht:

- 11 -

909803/1049

1494998

- 11 -

	Suspensionspolyvinylchlorid K-Wert 70					Emulsionspolyvinylchlorid K-Wert 70				
	I	II	III	IV	V					
Einbasisches Bleistearat	-	-	-	-	1,8	Gewichts- teile, be- zogen auf 100 Teile PVC				
Bartumseife gemäß Beispiel 6	0,2-0,2	-	-	1,0-1,0	-					
Cadmiumseife gemäß Beispiel 3	-	0,2-0,2	-	-	-					
Blei-seife gemäß Beispiel 2	-1,8 1,8	-1,8 1,8	2,0-	1,0 1,0	-1,8					
Blei/Calciumseife gemäß Beispiel 4	-	-	-2,0	-	-					
Stabilisierungszeit (Min)	35 5 50	15 5 55	7 48	0 30 50	15 45					

1484888

- 12 -

Eine Synergie liegt dann vor, wenn die gemeinsame Verwendung mehrerer Produkte eine bessere Wirkung ergibt, als sich additiv aus der Wirkung der einzelnen Bestandteile erwarten läßt. Die synergetische Verbesserung kann prozentual erfasst werden. Bei Versuch II z.B. ergibt die Stabilisierung mit 0,2 % Cadmiumseife gemäß Beispiel 3 eine Stabilisierungszeit von 15 Minuten und die Stabilisierung mit 1,8 % Bleiseife gemäß Beispiel 2 eine Stabilisierungszeit von 5 Minuten. Additiv errechnet sich daraus eine theoretische Stabilisierungszeit von 20 Minuten für die gemeinsame Verwendung von 0,2 % Cadmiumseife und 1,8 % Bleiseife. Die tatsächliche Stabilisierungszeit beträgt aber 55 Minuten, was einer Verbesserung um 35 Minuten oder 175 % entspricht. Beispiel V zeigt die Überlegenheit der Bleiseifen auf der Grundlage von Kohlen-säuren mit quarternären Kohlenstoffatomen gegenüber dem herkömmlichen Bleistearat im Emulsionspolyvinylchlorid. Während die mit 1,8 % einbasischem Bleistearat stabilisierte, trübe Folie schon nach 15 Minuten zu vergilben beginnt, stabilisiert die erfindungsgemäße Bleiseife das Material etwa die dreifache Zeit bei vollkommener Transparenz.

- 13 -

000000/1049

- 13 -

1494988

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymerisaten insbesondere chlorhaltigen Vinylpolymerisaten wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und dergl., durch Zugabe von organischen Bleiverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisatoren Bleiseifen von Karbonsäuren mit mindestens einem quarternären Kohlenstoffatom und Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- oder Zinkseifen insbesondere von Säuren gleicher Art verwendet werden.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatoren in Mengen von 0,1 bis 10,0 und vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.% bezogen auf das halogenhaltige Polymerisat verwendet werden.
3. Stabilisierungsmittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieselben in organischen Lösungsmitteln lösliche Bleiseifen insbesondere verzweigter Karbonsäuren mit einem oder mehreren quarternären Kohlenstoffatomen und vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln lösliche Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- oder Zinkseifen enthalten.

- 14 -

909803/1049

1484898

- 14 -

4. Stabilisierungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die den Seifen zugrundeliegenden mindestens ein quaternäres Kohlenstoffatom aufweisenden Karbonsäuren 6 bis 22, und vorzugsweise 9 bis 11 Kohlenstoffatome aufweisen.

5. Stabilisierungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Cadmium-, Barium-, Strontium-, Calcium- oder Zinkseifen solche enthalten sind, welche von Karbonsäuren mit mindestens einem quaternären Kohlenstoffatom entweder allein oder von einem Gemisch mit anderen Säuren, insbesondere ungesättigten alifatischen Karbonsäuren, cycloalifatischen Karbonsäuren, verzweigten alifatischen Karbonsäuren oder Alkylphenolen abstammen.

6. Stabilisierungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Patentansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiseife mindestens 40, vorzugsweise mehr als 50 Gew.% der gesamten Stabilisatorenkombination ausmacht.

909803/1049